

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-020640

(43)Date of publication of application : 23.01.1996

(51)Int.Cl.

C08G 65/04

A61L 15/60

C08G 65/32

C08J 3/28

C08J 5/04

(21)Application number : 06-156235

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 07.07.1994

(72)Inventor : MIYAKE KOJI
HARADA NOBUYUKI
NANBA TAKASHI

(54) LIQUID-ABSORBING RESIN, LIQUID-ABSORBING RESIN COMPOSITE AND THEIR PRODUCTION .

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a liquid-absorbing resin consisting of a crosslinked polydioxorane, having water-absorbing characteristics with small metallic ion effect and high salt resistance, also excellent in film formability, flexibility and heat sealability, etc., thus useful for e.g. hygienic materials such as napkins and agricultural water holding materials.

CONSTITUTION: This liquid-absorbing resin consists of a crosslinked polydioxorane [e.g. a crosslinked polymer obtained by crosslinking through either irradiating an aqueous solution of polydioxorane made up of recurring units of the formula with active energy rays or heating following incorporation of a crosslinking agent bearing polyfunctional group reactive with the OH group in the polydioxorane molecule (e.g. polyfunctional isocyanate, polyfunctional carboxylic acid) into the aqueous solution].



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-20640

(43) 公開日 平成8年(1996)1月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 65/04	N Q D			
A 6 1 L 15/60				
C 0 8 G 65/32	N Q H			
C 0 8 J 3/28	C E Z			
5/04	C E Z			

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平6-156235	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)7月7日	(72) 発明者	三宅 浩司 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒高分子研究所内
		(72) 発明者	原田 信幸 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒高分子研究所内
		(72) 発明者	難波 多加志 大阪府吹田市西御旅町5-8 株式会社日 本触媒機能開発研究所内
		(74) 代理人	弁理士 八田 幹雄

(54) 【発明の名称】 吸液性樹脂、吸液性樹脂複合体およびそれらの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 金属イオンの影響を受けることなく優れた吸水特性を有すると共に目的や用途に応じて加工することの容易な吸液性樹脂および吸液性樹脂複合体およびそれらの製造方法を提供する。

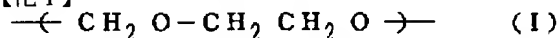
【構成】 架橋したポリジオキソランからなる吸液性樹脂、該架橋ポリジオキソランおよび基材からなる吸液性樹脂複合体。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 架橋したポリジオキソランからなる吸液性樹脂。

【請求項 2】 次の化学式 (1) で示されるオキシメチレン-オキシエチレンの繰り返し単位を有し、かつ架橋構造を有する架橋重合体からなる吸液性樹脂。

【化 1】



【請求項 3】 ポリジオキソランを架橋することを特徴とする吸液性樹脂の製造方法。

【請求項 4】 ポリジオキソランの架橋は、該ポリジオキソランの水溶液に活性エネルギー照射線を照射することにより行なわれる請求項 3 に記載の吸液性樹脂の製造方法。

【請求項 5】 ポリジオキソランの架橋は、該ポリジオキソラン分子中の水酸基に対して反応し得る多官能反応性基を有する架橋剤を配合して加熱することにより行なわれる請求項 3 に記載の吸液性樹脂の製造方法。

【請求項 6】 架橋したポリジオキソランを基材に固着してなる吸液性樹脂複合体。

【請求項 7】 該基材が繊維状、スポンジ状、フィルム状または多孔質基材である請求項 6 に記載の吸液性樹脂複合体。

【請求項 8】 ポリジオキソランを基材に付着させたのち、該ポリジオキソランを架橋することを特徴とする吸液性樹脂複合体の製造方法。

【請求項 9】 ポリジオキソランの架橋は、該ポリジオキソランの水溶液を基材に付着させたのち、活性エネルギー照射線を照射することにより行なわれる請求項 8 に記載の吸液性樹脂複合体の製造方法。

【請求項 10】 ポリジオキソランの架橋は、該ポリジオキソラン分子中の水酸基に対して反応し得る多官能反応性基を有する架橋剤を配合してなる配合物を基材に付着させ、ついで加熱することにより行なわれる請求項 8 に記載の吸液性樹脂複合体の製造方法。

【請求項 11】 該基材が繊維状、スポンジ状、フィルム状または多孔質基材である請求項 8～10 のいずれか一つに記載の吸液性樹脂複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、吸液性樹脂、吸液性樹脂複合体およびそれらの製造方法に関するものである。詳しく述べると、オキシメチレン-オキシエチレンの繰り返し単位を有しかつ架橋構造を有する架橋重合体よりなる吸液性樹脂、吸液性樹脂複合体およびそれらの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、自重の数百倍の水を吸収することのできる吸水性重合体が開発され、紙おむつやナプキン

等の衛生材料や農業用保水剤やあるいはケーブル用止水剤に用いられている。しかしながら、これら吸水性重合体は、多くの場合、アクリル酸塩等のイオン性の単量体を重合して得られる架橋重合体であるために、尿や血液等の体液や海水等の金属イオンを含む溶液中での吸水倍率は、純水に比べ低いものであった。また、多くの吸水性重合体は粉末状であるために、このままでは使いにくく、パルプ等と混合したり、あるいはバインダーを用いてフィルムに塗工する等の二次加工が必要であった。

【0003】 耐塩性を改良した吸水性重合体としては、ポリエチレンオキサイドをイソシアネート類で架橋したもの（特公昭 50-36280 号）が知られている。一方、二次加工の必要がない吸水性樹脂としては、ポリエチレンオキサイドを電離性放射線で架橋、成形したもの（特開平 4-34563 号）等が提案されている。しかしながら、これらの樹脂は、架橋が不均一であり、経時的に吸水性能が低下する等、耐久性の点で劣っていたり、あるいは吸湿時に粘着性を有するなど取り扱いにくいものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 したがって、本発明の目的は、架橋したポリジオキソランからなる吸液性樹脂、吸液性樹脂複合体およびそれらの製造方法を提供することにある。

【0005】 本発明の他の目的は、次の化学式 (1) で示されるオキシメチレン-オキシエチレンの繰り返し単位を有しかつ架橋構造を有する架橋重合体よりなる吸液性樹脂、吸液性樹脂複合体およびそれらの製造方法を提供することにある。

【0006】

【化 2】



【0007】 本発明のさらに他の目的は、溶液中の金属イオンの影響を受けることなく優れた吸液性を有するとともに、目的や用途に応じて加工することの容易な吸液性重合体として用いることのできる吸液性樹脂、吸液性樹脂複合体およびその製造方法を提供することにある。

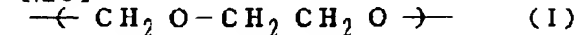
【0008】

【課題を解決するための手段】 これらの諸目的は、架橋したポリジオキソランからなる吸液性樹脂により達成される。

【0009】 これらの諸目的は、次の化学式 (1) で示されるオキシメチレン-オキシエチレンの繰り返し単位を有し、かつ架橋構造を有する架橋重合体からなる吸液性樹脂によっても達成される。

【0010】

【化 3】



【0011】これらの諸目的は、ポリジオキソランを架橋することを特徴とする吸液性樹脂の製造方法により達成される。

【0012】本発明はまた、ポリジオキソランの架橋は、該ポリジオキソランの水溶液に活性エネルギー照射線を照射することにより行なわれる前記吸液性樹脂の製造方法である。本発明はさらに、ポリジオキソランの架橋は、該ポリジオキソラン分子中の水酸基に対して反応し得る多官能反応性基を有する架橋剤を配合して加熱することにより行なわれる前記吸液性樹脂の製造方法である。

【0013】これらの諸目的は、架橋したポリジオキソランを基材に固着してなる吸液性樹脂複合体によっても達成される。

【0014】本発明はまた、該基材が繊維状、スポンジ状、フィルム状または多孔質基材である前記吸液性樹脂複合体である。

【0015】これらの諸目的は、ポリジオキソランを基材に付着させたのち、該ポリジオキソランを架橋することを特徴とする吸液性樹脂複合体の製造方法によっても達成される。

【0016】本発明はまた、ポリジオキソランの架橋は、該ポリジオキソランの水溶液を基材に付着させたのち、活性エネルギー照射線を照射することにより行なわれる前記吸液性樹脂複合体の製造方法である。本発明はさらに、ポリジオキソランの架橋は、該ポリジオキソラン分子中の水酸基に対して反応し得る多官能反応性基を有する架橋剤を配合してなる配合物を基材に付着させ、ついで加熱することにより行なわれる前記吸液性樹脂複合体の製造方法である。本発明はまた、該基材が繊維状、スポンジ状、フィルム状または多孔質基材である前記吸液性樹脂複合体の製造方法である。

【0017】

【作用】本発明の吸液性樹脂は、架橋したポリジオキソランからなる。その形状は特に制限なく、例えば含水ゲル、フィルム状、繊維状、粒状、鱗片状等、樹脂の使用目的や用途により種々選択することができる。

【0018】本発明で用いられるポリジオキソランを得る方法としては、例えば、1, 3-ジオキソラン、2-メチル-1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、2, 2'-ジエチル-1, 3-ジオキソランなどの単量体から選ばれる少なくとも1種の単量体をカチオン重合すればよい。またこれらの単量体と共重合な他の単量体を共重合させてもよい。共重合可能な単量体としては、例えばスチレン；（メタ）アクリル酸；エチレン、プロピレン等の不飽和炭化水素；トリオキサン、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類； γ -ブチロラクトン、グリコリド、ラクチド、 ϵ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトム等のラクトンまたはラクタムを挙げることが

できる。ポリジオキソランは、ホルムアルデヒドとエチレングリコールとの重縮合によっても得ることができる。

【0019】本発明で用いられるポリジオキソランがこれらの方法により得られるものに限定されるものではない。

【0020】開始剤としては、例えば、リンタングステン酸やリンモリブデン酸等のヘテロポリ酸やトリエチルアルミニウム、アルミニウムイソプロポキシド、チタンイソプロポキシド等の有機金属化合物を用いることができる。

【0021】このようにして得られるポリジオキソランの平均数平均分子量は、5, 000~1000万、好ましくは1万~100万である。

【0022】本発明の架橋したポリジオキソランは、ポリジオキソランに活性エネルギー照射線を照射したり、あるいは架橋剤と反応させて架橋して得られる。また、1, 3-ジオキソランを重合する際にエチレングリコールジグリシジルエーテル等の多官能ポリエポキシ化合物の存在下に重合することにより得ることもできる。得られる吸液性樹脂の取り扱い等の観点から、ポリジオキソランに活性エネルギー照射線を照射したり架橋剤と反応させて架橋させる方法が好ましい。

【0023】ポリジオキソランを架橋する方法としては、電子線やガンマ線やX線等の活性エネルギー照射線の照射による架橋や、多官能イソシアネート、多価カルボン酸等のようにポリジオキソランの水酸基と反応し得る架橋剤との反応による架橋が挙げられる。中でも、架橋の均一性や得られる吸水性ポリマーの吸水性能等の観点から活性エネルギー照射線による架橋が好ましい。

【0024】活性エネルギー照射線としては、電子線、ガンマ線、X線等があり、好ましくはガンマ線および電子線である。

【0025】活性エネルギー照射線の照射線量としては0.5~200Mradであり、好ましくは1~20Mradである。すなわち、照射線量が0.5Mrad未満では、ポリジオキソランが架橋しなくなる恐れがあり、一方、照射線量が200Mradを越えると架橋が過度に進行し、十分な吸水性が得られなくなる恐れがある。

【0026】活性エネルギー照射線の照射による架橋の場合、ポリジオキソランは水溶液の状態で架橋することが好ましい。水溶液の状態で照射することにより、吸水性に優れた吸液性樹脂が得られる。ポリジオキソランの水溶液中での濃度は0.5~90重量%であり、好ましくは1~50重量%である。すなわち、ポリジオキソランの濃度が0.5重量%未満では、十分に架橋せしめることが困難となり、一方、90重量%を越えると吸水性が著しく低下することがある。

【0027】架橋剤添加によるポリジオキソランの架橋

に使用される架橋剤としては、ポリジオキソラン分子中に含まれている水酸基と反応し得る多官能反応性基を有するものであればいずれも使用できるが、好ましくは多官能イソシアネート、多価カルボン酸等がある。

【0028】多官能イソシアネートとしては、例えば 2, 4-トリレンジイソシアネート (TDI)、2, 6-トリレンジイソシアネート、プロパンジイソシアネート、ヘキサンジイソシアネート、デカンジイソシアネート、 ω , ω' -ジプロピルエーテルジイソシアネート、チオジエチルジイソシアネート、ヘキサフルオロプロパンジイソシアネート、1, 3-ベンゼン- ω , ω' -ジイソシアネート、1, 4-ジメチルナフタリン- ω , ω' -ジイソシアネート、1, 3-ジメチルベンゼン-2, 4-ジイソシアネート、ナフタリン 1, 4-ジイソシアネート、ビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、2-ニトロビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン 4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジクロロジフェニルジメチルメタン 4, 4'-ジイソシアネート、1-メチルベンゼン 2, 4, 6-トリイソシアネート、ナフタリン-1, 3, 7-トリイソシアネート、ビフェニル-2, 4, 4'-トリイソシアネート、トリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリイソシアネート、TDI の三量体、イソシアヌレート環を有するポリイソシアネート化合物、アダクトポリイソシアネート化合物、ビュレットポリイソシアネート化合物等がある。

【0029】多価カルボン酸としては、例えばマレイン酸、フマル酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、クエン酸、フタル酸、マロン酸、セバシン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、アスパラギン酸、ポリアスパラギン酸、ポリアクリル酸、ポリヒドロキシアクリル酸等がある。

【0030】これらの多官能反応性基を有する架橋剤は、ポリジオキソラン中の水酸基当り 0.5~5 当量、好ましくは 0.6~2 当量使用される。すなわち、0.5 当量未満では、架橋が不十分となり、吸液性樹脂が得られない場合がある。一方、5 当量を超えると、未架橋の架橋剤が多く残存したり、得られる吸液性樹脂の吸水性能が低下してしまうことがある。

【0031】架橋剤を用いてポリジオキソランを架橋させる場合には、ポリジオキソランの溶液中に所定量の架橋剤を配合したのち、25~250℃、好ましくは 50~200℃の温度で加熱することにより行なわれる。

【0032】ポリジオキソランの溶液調製に使用される溶媒としては、ポリジオキソランが溶解するのであれば特に制限はなく、架橋剤の種類や反応条件等により適宜選択することができ、例えばクロロホルム、四塩化炭素等の含ハロゲン化合物や水、アセトン、メチルエチルケトン、ジオキサン、トルエン等が挙げられる。

【0033】活性エネルギー照射線を照射してあるいは架橋剤を用いて架橋したポリジオキソランは、含水ゲルのまま使用したり、あるいは必要に応じ粉碎、乾燥して用いることができる。また、照射する際、離型紙等に塗工して照射し、照射後離型紙から剥がすことにより、フィルム状やシート状の吸液性樹脂が得られる。

【0034】こうして得られる架橋したポリジオキソランからなる吸液性樹脂は、従来知られている部分中和ポリアクリル酸塩架橋重合体と比較して、吸水時に溶液中の塩濃度の影響や多価金属イオンの影響を受けにくく、耐塩性に優れた吸水性を有する。また、成膜性も良好であるので取り扱い性や加工性の容易な吸水性のフィルムやシートとして用いることができる。そしてポリジオキソランは熱可塑性樹脂であるので、このものはヒートシール性を有し、製袋加工したり他の基材と貼り合わせたりすることができる。また、他のポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ビニル酢酸共重合体等の熱可塑性樹脂との相溶性も良好であり、これら熱可塑性樹脂と混練し吸水性や帯電防止性能を付与することもできる。そして、架橋したポリジオキソランの含水ゲルは、ゲル強度も良好で透明性にも優れる。このものは人工水晶体や人工関節用ゲル、生体用電極、防振材や防音材、あるいは農園芸用保水剤として好適に用いることができる。また、架橋したポリジオキソランの含水ゲルは約 70℃で曇点を有するので、感温性樹脂としても有用であり、各種センサーやドラッグデリバリーシステム等へ応用することもできる。

【0035】本発明において、架橋したポリジオキソランは基材に固着したものでよい。基材としては、ポリエチレン、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリウレタン、レーヨン、キュプラ、パルプ、綿、羊毛等からなる不織布、織布、メッシュシート、紙、繊維集合体等の繊維状基材や、ポリウレタン、セルロース等のスポンジ状基材や、ポリエチレン、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニル酢酸共重合体等の各種合成樹脂やアルミ箔等の金属箔からなるフィルム状基材や、発泡フェノール樹脂、発泡ポリエチレン、発泡ポリプロピレン、発泡ポリスチレン、軽石等の多孔質基材等が挙げられ、目的や用途に応じて種々選択することができる。架橋したポリジオキソランが固着する基材がこれら基材に限定されるものではない。架橋したポリジオキソランと基材との割合は特に制限なく、目的や用途に応じて適宜設定することができ、一般に基材 10 重量部に対しポリジオキソラン 0.01~1000 重量部、好ましくは 0.1~200 重量部の範囲である。

【0036】架橋したポリジオキソランを基材に固着せしめる方法としては、ポリジオキソランまたはその水溶液を基材に付着せしめた後に、ポリジオキソランを架橋

せしめる方法や架橋したポリジオキソランを熱融着や接着剤等により固着せしめる方法が挙げられる。好ましくはポリジオキソランまたはその溶液を基材に付着した後、架橋する方法である。すなわち、活性エネルギー照射線により架橋する場合には、ポリジオキソランの水溶液を基材に付着させたのち、活性エネルギー照射することにより行なわれる。また、架橋剤を配合して架橋する場合には、ポリジオキソランの溶液に所定量の架橋剤を配合したのち、得られる配合物を基材に付着させたのち、所定の温度に加熱することにより行なわれる。

【0037】このことにより、吸水特性が損なわれることなく基材に架橋したポリジオキソランが固着し、基材とポリジオキソランとの密着性も良好なものとなる。また、接着剤等を用いずに固着すれば、安全性に優れた吸液性複合体となる。ポリジオキソランを基材に付着せしめる方法としては、ポリジオキソランを熱溶解して付着する溶融法やポリジオキソランを溶媒や水に溶解し付着する溶液法が挙げられる。また、基材とポリジオキソランとの密着性を向上させるため、基材に界面活性剤やアンカーコート剤を施すことができる。また、基材にコロナ放電処理を施すこともできる。この方法により、接着剤等のバインダーを用いることなく架橋したポリジオキソランを基材に固着せしめることができる。また、基材にポリジオキソラン水溶液を塗工した後活性エネルギー照射線を照射するので、基材とポリジオキソランとの密着性はさらに良好なものとなる。そして、ポリジオキソランを水溶液の状態では活性エネルギー照射線により架橋するので、吸水特性に優れた吸液性樹脂複合体となる。

【0038】こうして得られる吸液性樹脂複合体は、従来吸水性の低い基材に吸水性が付与されたものとなる。また、繊維状基材やフィルム状基材に架橋したポリジオキソランが固着した吸水性樹脂複合体は、架橋したポリジオキソラン単独のフィルムやシートでは強度が不足する場合には、強度が付与されたものとなる。こうした複合体はケーブル用止水材やドリップ吸収シート、鮮度保持シート等に好適に用いることができる。また、架橋したポリジオキソランが基材に固着しているので、加工や取り扱い性も向上する。

【0039】この発明において吸液性樹脂や吸液性樹脂複合体には、目的や用途に応じ種々の添加剤を加えることができる。添加剤はポリジオキソランを架橋する際予め加えておくことができる。また架橋後のポリジオキソランや吸液性樹脂複合体に添加したり混合することもできる。添加剤としては、シリカ微粒子、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、タルク、けい藻土、鉄粉等に代表される無機微粒子、有機微粒子、フィラー、ソルビタン脂肪エステル、しよ糖脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアシルエステル等に代表される界面活性剤、テトラクロロイソフタルニトリル、チアベンダ

ゾール、ジnkピリチオン等に代表される防かび剤や抗菌剤、消臭剤、グリセリン、ポリエチレングリコール、ジオクチルフタレート等に代表される可塑剤、スルファミン酸グアニジンおよびその誘導体、リン酸グアニジンおよびその誘導体、トリエチルフォスフェートおよびトリスクロロエチルフォスフェート等のリン酸エステルに代表される難燃剤、塩化リチウムや塩化マグネシウムや塩化カルシウム等の潮解性無機塩や乳酸ナトリウム等に代表される吸湿剤、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩等の合成高分子、各種医薬品、農薬、肥料、着色剤、パルプ、活性炭、ガス吸着剤等が挙げられる。これら添加剤の添加量は特に制限ないが、一般にポリジオキソラン1重量部に対し0.0001~1000重量部の範囲であり、好ましくは0.001~10重量部の範囲である。

【0040】こうして得られるこの発明の吸液性樹脂は、以下の特徴を有するものである。

【0041】1. ポリジオキソランを架橋しているので、ポリアクリル酸塩系の吸水性ポリマーが溶液中の塩濃度の影響や多価金属の影響により吸水倍率が低下するのに対し、吸水倍率が低下せず耐塩性に優れた吸水性能を有する。

【0042】2. 水性液体のみならず、クロロホルム等の有機溶媒を吸収することができる。

3. 成膜性が良好で可撓性を有するので、取り扱い性や加工性の良好な吸水性フィルムやシートとして用いることができる。

【0043】4. 熱融着やヒートシールによる加工が容易になされる。

【0044】5. 他の熱可塑性樹脂との相溶性が良好で、他の熱可塑性樹脂と混練し吸水性や帯電防止性能を容易に付与することができる。

【0045】6. 含水ゲルはゲル強度が良好で透明性に優れる。

【0046】7. 曇点を有し可逆的にゲルの透過率が変化し、また吸水-離水を繰り返す。

【0047】また本発明の吸液性複合体は以下の特徴を有するものである。

【0048】1. 架橋したポリジオキソランが基材に固着しているので、吸水性の低い基材に吸水性や帯電防止性能を付与することができる。

【0049】2. 架橋したポリジオキソランが基材に固着しているので、ポリジオキソラン単独に比べ強度が向上する。また取り扱い性や加工性がさらに良好となる。

【0050】3. ポリアクリル酸塩が固着した基材と比較して、柔軟性や可撓性に優れ、取り扱い性や風合いが良好となる。

【0051】そしてこの発明の吸液性樹脂の製造方法は次の特徴を有するものである。

【0052】1. 架橋前のポリジオキソランを所望とする形状に成形した後架橋することができ、種々の形状の吸液性樹脂を容易に得ることができる。

【0053】2. ポリジオキソランの水溶液を活性エネルギー照射線で架橋すると、吸水性に優れた吸液性樹脂を得ることができる。

【0054】また本発明の吸水性樹脂複合体の製造方法は以下の特徴を有するものである。

【0055】1. ポリジオキソランを基材に付着した後ポリジオキソランを架橋するので、ポリジオキソランの吸水特性が阻害されず、また吸水時に架橋したポリジオキソランが脱落することが防止される。

【0056】従って、この発明の吸液性樹脂および吸液性樹脂複合体は上記特徴を有するので、紙おむつやナプキンや包帯等の衛生材料のみならず、食品の鮮度保持やドリップ吸収、包装材料、結露防止材、電線や通信ケーブル用止水材、シーリング材、保冷材、コンクリート混和・改質剤、セメントブリージング水の吸収、農園芸用保水材、カイロ用保水材、油の脱水材、バッテリーセパレーター、靴の中敷き、消臭材、芳香剤、人工雪、防音材、防振材、人工水晶体、固体電解質、医療用電極等各種用途に用いることができる。

【0057】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが本発明がこれら実施例に限定されるものではない。

【0058】参考例1

攪拌機、温度計、窒素導入管および冷却管を備えた四つ口フラスコを窒素置換し、1, 3-ジオキソラン60gを導入し、系を0℃に保持した。つぎに、5%濃度のリンタングステン酸/アセトン溶液0.3mlを窒素雰囲気下に攪拌下添加し、重合を開始した。重合による発熱がピークを迎えた後トリエチルアミン1mlを添加して反応を停止した。

【0059】得られたポリジオキソランのジオキソラン溶液を減圧乾燥器中100℃にて5時間乾燥することによりポリジオキソラン(1)を得た。

【0060】得られたポリジオキソラン(1)のポリスチレン換算数平均分子量は10万であった。

【0061】実施例1

参考例1で得たポリジオキソラン(1)を60℃の水に溶かし、ポリジオキソランの5重量%水溶液を得た。このものをガラス容器に入れガンマ線を2.5Mrad照射し、ポリジオキソランが架橋しゲル化した吸液性樹脂(1)を得た。

【0062】実施例2

実施例1においてポリジオキソランの2重量%水溶液を用いた他は実施例1と同様にして本発明の吸液性樹脂(2)を得た。

【0063】実施例3

実施例1においてポリジオキソランの20重量%水溶液

を用いた他は実施例1と同様にして本発明の吸液性樹脂(3)を得た。

【0064】実施例4

実施例1においてガンマ線を10Mrad照射した以外は実施例1と同様にして本発明の吸液性樹脂(4)を得た。

【0065】実施例5

実施例1~4で得た吸液性樹脂(1)~(4)0.1g(固形分換算)を純水が150mlの入ったビーカー中にそれぞれ浸漬し、ゆっくりマグネチックスターラーで攪拌した。24時間後に膨潤した吸液性樹脂を金網で濾過し、十分に水切りをした後膨潤した樹脂の重さを測定し、次式に従って吸水倍率(g/g)を求めた。結果を表1に示す。

【0066】吸水倍率(g/g) = 膨潤した樹脂の重さ / (吸液性樹脂の固形分の重量)

実施例6

実施例1~4で得た吸液性樹脂(1)~(4)を0.9重量%の塩化ナトリウム水溶液に浸漬した他は実施例5と同様にして吸水倍率を求めた。結果を表1に示す。

【0067】実施例7

実施例1~4で得た吸液性樹脂(1)~(4)を人工海水に浸漬した他は実施例5と同様にして吸水倍率を求めた。結果を表1に示す。

【0068】実施例8

実施例1~4で得た吸液性樹脂(1)~(4)を0.05重量%の塩化カルシウム水溶液に浸漬した他は実施例5と同様にして吸水倍率を求めた。結果を表1に示す。

【0069】比較例1

75%が水酸化ナトリウムで中和された部分中和アクリル酸ナトリウム水溶液(モノマー濃度37重量%)にメチレンビスアクリルアミド0.1モル%(対モノマー)および過硫酸ナトリウム0.5g/モルを溶解し溶液中の酸素を窒素にて脱気した。

【0070】このモノマー水溶液を120℃に加熱されたスチールベルト上に滴下しモノマーの重合を行なった。重合後の樹脂をベルトからかきとり乾燥した後粉碎し比較吸液性樹脂(1)を得た。このものの各溶液での吸水倍率を実施例5~8と同様にして求めた。結果を表1に示す。

【0071】表1の結果からも明らかなように、従来のポリアクリル酸ナトリウム架橋体からなる吸液性樹脂が金属イオンの影響により吸水倍率が大きく変化し、特にカルシウム等の多価金属イオンの存在下ほとんど吸収しなくなるのに対し、本発明の吸液性樹脂は金属イオンの存在下においてもその吸水倍率は変化せず、優れた吸水特性を有する。

【0072】実施例9

実施例1のポリジオキソランの水溶液をPETフィルムの上に100μmの厚さで塗工し、窒素雰囲気下、加速

電圧 250 kV で電子線を 6 Mrad 照射した。照射後乾燥し本発明の吸液性樹脂 (5) を得た。このものは柔軟であり折り曲げることができた。

【0073】このものを純水、0.9 重量%塩化ナトリウム水溶液、人工海水、0.05 重量%塩化カルシウム水溶液にそれぞれ 24 時間浸漬し、膨潤後の樹脂をフィルムから剥がした他は実施例 5 と同様にして各溶液中での吸水倍率 (g/g) を求めた。結果を表 1 に示す。

【0074】実施例 10

実施例 1 のポリジオキソランの水溶液に塩化ナトリウムをポリジオキソランに対し 10 重量%添加した。このものを実施例 1 と同様にしてガンマ線を照射し本発明の吸液性樹脂 (6) を得た。

【0075】このものの吸水倍率 (g/g) を実施例 9 を同様にして求めた。結果を表 1 に示す。

【0076】このものは、医療用電極として好適に用いることができた。

【0077】実施例 11

実施例 3 のポリジオキソランの水溶液を離型紙上に 100 μ m の厚さで塗工し、窒素雰囲気下、加速電圧 250 kV で電子線を 6 Mrad 照射した。照射後乾燥し離型紙から剥し本発明の吸液性樹脂 (7) を得た。このものは柔軟な吸水性のフィルムであり折り曲げたりのぼすことができた。

【0078】このものの吸水倍率 (g/g) を実施例 5 ~ 9 と同様にして求めた。結果を表 1 に示す。

【0079】実施例 12

実施例 1 で得た吸液性樹脂 (1) を 55℃ にて減圧乾燥した。乾燥した吸液性樹脂 (1) 0.1 g をクロロホルム 150 g に浸漬した他は実施例 5 と同様にしてクロロホルムの吸収倍率 (g/g) を求めた。このものの吸収倍率は 50 (g/g) であった。比較吸液性樹脂 (1) を同様にしてクロロホルムの吸収倍率を測定したところ、全く吸収しなかった。

【0080】実施例 13

実施例 1 で得た吸液性樹脂 (1) を 50℃ にて減圧乾燥した後、重クロロホルム溶液に膨潤せしめた。このものの $^1\text{H-NMR}$ を 25℃ にて測定したところ、図 1 に示すように 3.7 ppm および 4.7 ppm にシングレットのシグナルが検知され、その積分比は 2:1 であった。これらはそれぞれエチレン基およびメチレン基のプロトンと同定された。なお、測定にはバリアンインスツ

ルメンツリミテッド製核磁気共鳴測定装置 VXR-300S (300 MHz) にて行なった。

【0081】また、乾燥した吸液性樹脂 (1) の赤外線吸収を測定したところ、図 2 に示すように 1100~1200 cm^{-1} 付近にエーテル結合に特有の吸収が現れた。測定はバイオラッド社製赤外分光光度計 FTS-7 を用いて行なった。

【0082】以上の結果より、実施例 1 で得られた吸液性樹脂 (1) はオキシメチレン-オキシエチレンの繰り返し単位を有する吸液性樹脂であることが明らかとなった。

【0083】実施例 14

攪拌機、温度計、窒素導入管および冷却管を備えた四つ口セパラブルフラスコにクロロホルム 30 g および参考例 1 で得たポリジオキソラン (1) を入れた。これにトリレンジイソシアネート 0.14 g およびジブチルチンオキシド 0.024 g を添加し、60 分間攪拌した本発明の吸液性樹脂 (8) を得た。

【0084】このものの各溶液中での吸水倍率 (g/g) を求めた。結果を表 1 に示す。

【0085】実施例 15

実施例 1 のポリジオキソラン水溶液に坪量 40 g/m^2 のポリプロピレン製不織布を浸漬した後搾り取った。このものにガンマ線を 2.5 Mrad 照射し本発明の吸液性樹脂複合体 (1) を得た。ポリジオキソランの固着量は 40 g/m^2 であった。

【0086】このものを 5 cm \times 5 cm に切り取り、純水・0.9 重量%生理食塩水・人工海水・0.05 重量%塩化カルシウム水溶液に、それぞれ 24 時間浸漬した後吸引濾過し重量を測定し、浸漬前の複合体の重量で除し吸水倍率を求めた。結果を表 1 に示す。このものはバッテリーセパレーターやケーブル用止水テープとして有用であった。

【0087】実施例 16

実施例 5 で吸液性樹脂 (1) の膨潤したゲルを 75℃ の温水に浸漬したところ膨潤した吸液性樹脂 (1) は白化し離水した。このものの吸水倍率は 20 (g/g) であった。このものを 60℃ の温水に浸漬したところ直ちに透明なゲルとなった。

【0088】

【表 1】

	純水 (g/g)	0.9 重量% 塩化ナトリウム 水溶液 (g/g)	人工 海水 (g/g)	0.05 重量% 塩化カルシウム 水溶液 (g/g)
吸液性樹脂 (1)	35	37	35	38
吸液性樹脂 (2)	53	48	47	48
吸液性樹脂 (3)	30	29	31	30
吸液性樹脂 (4)	27	27	26	27
吸液性樹脂 (5)	32	30	31	32
吸液性樹脂 (6)	27	28	28	26
吸液性樹脂 (7)	26	27	25	26
吸液性樹脂 (8)	20	21	20	20
吸液性樹脂複合体 (1)	18	20	18	18
比較吸液性樹脂 (1)	320	42	2	3

【0089】

【発明の効果】この発明の吸液性樹脂は、金属イオンの影響を受けにくく耐塩性に優れた吸水特性を有する。また成膜性や可撓性が良好で取扱いや加工が容易なシートやフィルムとして扱うことができる。また、ヒートシールや熱融着による加工も容易である。また、架橋したポリジオキソランが基材に固着した吸液性樹脂複合体は、取り扱い性や加工性がさらに良好なものとなる。そして*

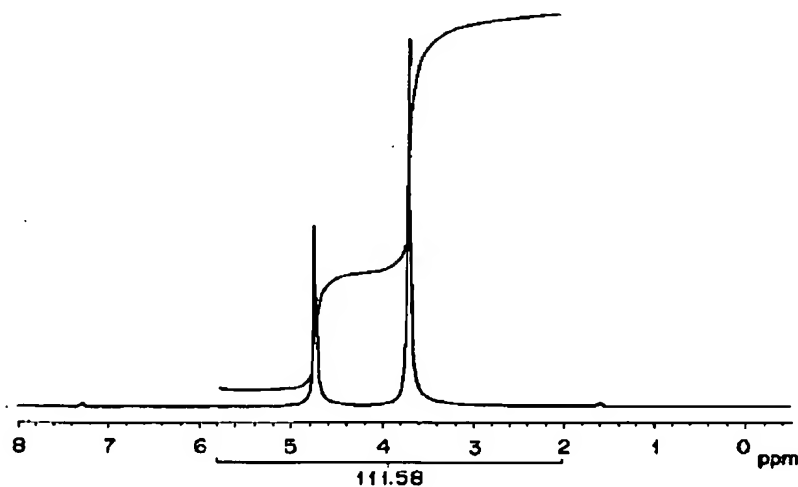
20* この発明の製造方法によればそうした吸液性ポリマーや吸液性樹脂複合体を容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】は、本発明による吸液性樹脂の一実施例におけるNMRチャートである。

【図2】は、本発明による吸液性樹脂の一実施例における赤外線吸収スペクトル図である。

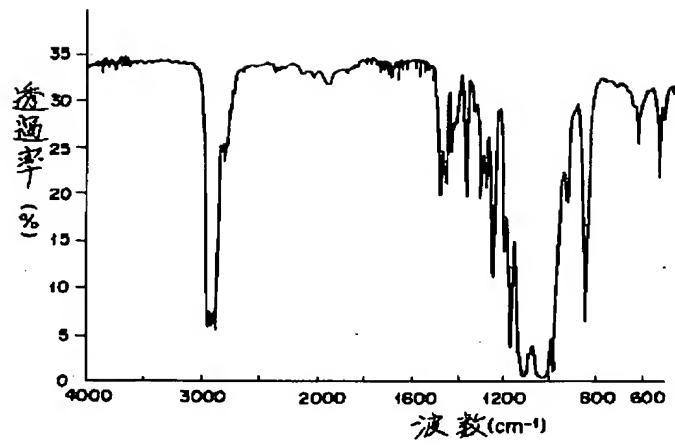
【図1】



(9)

特開平8-20640

【図2】



* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

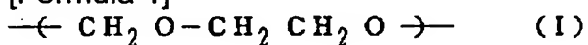
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Absorbent resin which consists of polydioxolane which constructed the bridge.

[Claim 2]Absorbent resin which consists of cross linked polymer which has a repeating unit of oxymethylene-oxyethylene shown by the following chemical formula (I), and has the structure of cross linkage.

[Formula 1]



[Claim 3]A manufacturing method of absorbent resin constructing a bridge in polydioxolane.

[Claim 4]A manufacturing method of the absorbent resin according to claim 3 performed when bridge construction of polydioxolane irradiates solution of this polydioxolane with an activity energy ray line.

[Claim 5]A manufacturing method of the absorbent resin according to claim 3 performed when bridge construction of polydioxolane blends and heats a cross linking agent which has a polyfunctional reactivity group which can react to a hydroxyl group in this polydioxolane molecule.

[Claim 6]An absorbent resin complex which adheres to a substrate polydioxolane which constructed the bridge.

[Claim 7]The absorbent resin complex according to claim 6 in which this substrate is fibrous, the shape of sponge, film state, or a porous base material.

[Claim 8]A manufacturing method of an absorbent resin complex characterized by constructing a bridge in this polydioxolane after making polydioxolane adhere to a substrate.

[Claim 9]A manufacturing method of the absorbent resin complex according to claim 8 performed when irradiating with an activity energy ray line, after bridge construction of polydioxolane making solution of this polydioxolane adhere to a substrate.

[Claim 10]A manufacturing method of the absorbent resin complex according to claim 8

performed by bridge construction of polydioxolane making a compound which blends a cross linking agent which has a polyfunctional reactivity group which can react to a hydroxyl group in this polydioxolane molecule adhere to a substrate, and subsequently heating.

[Claim 11]A manufacturing method of an absorbent resin complex of any one statement of claim 8-10 in which this substrate is fibrous, the shape of sponge, film state, or a porous base material.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to absorbent resin, absorbent resin complexes, and those manufacturing methods. When it states in detail, it is related with the absorbent resin which consists of cross linked polymer which has a repeating unit of oxymethylene-oxyethylene and has the structure of cross linkage, absorbent resin complexes, and those manufacturing methods.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, the absorptivity polymer which can absorb hundreds times as much water as prudence is developed, and it is used for hygienic goods and the water retention agents for agriculture, such as a disposable diaper and a napkin, or the water cutoff agent for cables. However, since these absorptivity polymer was cross linked polymer which is produced by polymerizing the monomer of the ionicity of acrylate etc. in many cases, the water absorption magnification in the inside of the solution containing metal ions, such as body fluid, such as urine and blood, and sea water, was low compared with pure water. Since many absorptivity polymers were powdered, they needed fabricating, such as being hard to use, and mixing with pulp etc., or carrying out coating to a film using a binder, as [this].

[0003]As an absorptivity polymer which improved salt tolerance, what constructed the bridge by isocyanates in polyethylene oxide (JP,50-36280,B) is known. What constructed the bridge and fabricated polyethylene oxide by the ionizing radiation as hydrophilic resin without the necessity for fabricating on the other hand (JP,4-34563,A) is proposed. However, it being inferior that bridge construction is uneven and water absorption capacity falls temporally etc. in respect of endurance, or having adhesiveness at the time of moisture absorption etc. cannot deal with these resin easily.

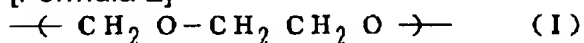
[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Therefore, the purpose of this invention is to provide the absorbent resin which consists of polydioxolane which constructed the bridge, absorbent resin complexes, and those manufacturing methods.

[0005]Other purposes of this invention are to provide the absorbent resin which consists of cross linked polymer which has a repeating unit of the oxymethylene-oxyethylene shown by the following chemical formula (I), and has the structure of cross linkage, absorbent resin complexes, and those manufacturing methods.

[0006]

[Formula 2]



[0007]There is the purpose of further others of this invention in providing absorbent resin which can be used as an easy absorbent polymer of processing it according to the purpose or a use, an absorbent resin complex, and a manufacturing method for the same while having the absorbency which was excellent without being influenced by the metal ion in a solution.

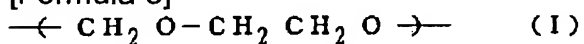
[0008]

[Means for Solving the Problem]Many of these purposes are attained by absorbent resin which consists of polydioxolane which constructed the bridge.

[0009]Many of these purposes are attained by absorbent resin which consists of cross linked polymer which has a repeating unit of oxymethylene-oxyethylene shown by the following chemical formula (I), and has the structure of cross linkage.

[0010]

[Formula 3]



[0011]Many of these purposes are attained by the manufacturing method of the absorbent resin constructing a bridge in polydioxolane.

[0012]This invention is a manufacturing method of said absorbent resin performed when bridge construction of polydioxolane irradiates the solution of this polydioxolane with an activity energy ray line again. This invention is a manufacturing method of said absorbent resin performed when bridge construction of polydioxolane blends and heats the cross linking agent which has a polyfunctional reactivity group which can react to the hydroxyl group in this polydioxolane molecule further.

[0013]Many of these purposes are attained by the absorbent resin complex which adheres to a substrate the polydioxolane which constructed the bridge.

[0014]This invention is said absorbent resin complex in which this substrate is fibrous, the shape of sponge, film state, or a porous base material again.

[0015]After many of these purposes make polydioxolane adhere to a substrate, they are attained also by a manufacturing method of an absorbent resin complex constructing a bridge in this polydioxolane.

[0016]This invention is a manufacturing method of said absorbent resin complex performed when irradiating with an activity energy ray line, after bridge construction of polydioxolane making solution of this polydioxolane adhere to a substrate again. It is a manufacturing method of said absorbent resin complex performed by making a compound which blends a cross linking agent in which this invention has a polyfunctional reactivity group to which the bridge construction of polydioxolane can react to a hydroxyl group in this polydioxolane molecule further adhere to a substrate, and subsequently heating. This invention is a manufacturing method of said absorbent resin complex in which this substrate is fibrous, the shape of sponge, film state, or a porous base material again.

[0017]

[Function]Absorbent resin of this invention consists of polydioxolane which constructed the bridge. The shape in particular does not have restriction, for example, can choose variously hydrous gel, film state, fibrous, a grain, the shape of a scale, etc. by the purpose of use and the use of resin.

[0018]As a method of obtaining the polydioxolane used by this invention, For example, what is necessary is just to carry out cationic polymerization of at least one sort of monomers chosen from monomers, such as 1,3-dioxolane, 2-methyl-1,3-dioxolane, 4-methyl-1,3-dioxolane, and 2,2'-diethyl- 1,3-dioxolane. Copolymerization of the monomer of an and also [it is these monomers and copolymerization] may be carried out. As a copolymerizable monomer, for example Styrene; (meta) acrylic acid; ethylene, Unsaturated hydrocarbon, such as propylene; lactone or lactam, such as cyclic ether; gamma-butyrolactone, such as a trioxane, ethylene oxide, propylene oxide, and a tetrahydrofuran, glycolide, lactide, epsilon-caprolactone, and epsilon caprolactam, can be mentioned. Polydioxolane can be obtained also according to the polycondensation of formaldehyde and ethylene glycol.

[0019]The polydioxolane used by this invention is not limited to what is obtained by these methods.

[0020]As an initiator, organic metallic compounds, such as heteropoly acid and triethylaluminums, such as phosphotungstic acid and molybdophosphoric acid, aluminum isopropoxide, and titanium isopropoxide, can be used, for example.

[0021]thus, the mean number average molecular weight of the polydioxolane obtained -- 5,000-10 million -- it is 10,000-1 million preferably.

[0022]The polydioxolane over which this invention constructed the bridge makes it react to a cross linking agent, and polydioxolane is irradiated with an activity energy ray line, or it is obtained by constructing a bridge. When polymerizing 1,3-dioxolane, it can also obtain by

polymerizing under existence of polyfunctional poly epoxy compounds, such as ethylene glycol diglycidyl ether. The method of irradiating with an activity energy ray line, or making polydioxolane react to a cross linking agent, and making it construct a bridge over it from viewpoints of the handling of the absorbent resin obtained, etc. is preferred.

[0023]As a method of constructing a bridge in polydioxolane, bridge construction by the exposure of activity energy ray lines, such as an electron beam, a gamma ray, and X-rays, and bridge construction by a reaction with the cross linking agent which can react to the hydroxyl group of polydioxolane like a polyfunctional isocyanate and polyvalent carboxylic acid are mentioned. Especially, bridge construction by the activity energy ray line from viewpoints of the homogeneity of bridge construction, the water absorption capacity of the absorptivity polymer obtained, etc. is preferred.

[0024]As an activity energy ray line, there are an electron beam, a gamma ray, X-rays, etc., and they are a gamma ray and an electron beam preferably.

[0025]As an exposure dose of an activity energy ray line, it is 0.5 - 200Mrad, and is 1 - 20Mrad preferably. That is, there is a possibility that polydioxolane may stop in an exposure dose constructing a bridge in less than 0.5 Mrad, and on the other hand, if an exposure dose exceeds 200Mrad, bridge construction will advance too much, and there is a possibility that sufficient absorptivity may no longer be acquired.

[0026]As for polydioxolane, in bridge construction by the exposure of an activity energy ray line, it is preferred to construct a bridge in the state of solution. Absorbent resin excellent in absorptivity is obtained by glazing in the state of solution. The concentration in the inside of the solution of polydioxolane is 0.5 to 90 % of the weight, and is 1 to 50 % of the weight preferably. That is, when it becomes difficult to make a bridge fully construct in less than 0.5 % of the weight and the concentration of polydioxolane, on the other hand, exceeds 90 % of the weight, water absorption capacity may fall remarkably.

[0027]If it has a polyfunctional reactivity group which can react to the hydroxyl group contained in the polydioxolane molecule as a cross linking agent used for bridge construction of the polydioxolane by cross linking agent addition, all can be used, but there are a polyfunctional isocyanate, polyvalent carboxylic acid, etc. preferably.

[0028]As a polyfunctional isocyanate, for example 2, 4-tolylene diisocyanate (TDI), 2,6-tolylene diisocyanate, propane diisocyanate, hexane diisocyanate, Deccan diisocyanate, omega, omega'-dipropyl ether diisocyanate, Thiodiethyl diisocyanate, hexane fluoropropane diisocyanate, 1,3-benzene-omega, omega'-diisocyanate, 1,4-dimethylnaphthalene omega, omega'-diisocyanate, the 1,3-dimethylbenzene 2, 4-diisocyanate, Naphthalene 1,4-diisocyanate, biphenyl 4,4'-diisocyanate, 2-nitrobiphenyl 4,4'-diisocyanate, the 3,3'-dimethoxybiphenyl 4, 4'-diisocyanate, Diphenylmethane 4,4'-diisocyanate, the 3,3'-dichlorodiphenyldimethylmethane 4, 4'-diisocyanate, 1-methylbenzene 2,4,6-tri-isocyanate,

naphthalene 1,3,7-tri-isocyanate, the biphenyls 2 and 4, 4'-tri-isocyanate, the triphenylmethane 4, 4', 4''-tri-isocyanate, the trimer of TDI, There are a polyisocyanate compound which has an isocyanurate ring, an adduct polyisocyanate compound, a buret polyisocyanate compound, etc.

[0029]As polyvalent carboxylic acid, there are maleic acid, fumaric acid, oxalic acid, succinic acid, adipic acid, citrate, phthalic acid, malonic acid, sebacic acid, pyromellitic acid, trimellitic acid, aspartic acid, polyaspartic acid, polyacrylic acid, polyhydroxy acrylic acid, etc., for example.

[0030]0.5-5 Eq per hydroxyl group in polydioxolane of cross linking agents [0.6-2 Eq of] which have these polyfunctional reactivity groups are used preferably. That is, in less than 0.5 Eq, it becomes insufficient constructing a bridge and absorbent resin may not be obtained. On the other hand, when it exceeds 5 Eq, many cross linking agents unconstructed a bridge may remain, or the water absorption capacity of the absorbent resin obtained may fall.

[0031]In making polydioxolane construct a bridge using a cross linking agent, after blending the cross linking agent of the specified quantity into the solution of polydioxolane, 25-250 ** is performed by heating at the temperature of 50-200 ** preferably.

[0032]As a solvent used for solution preparation of polydioxolane, If polydioxolane dissolves, there will be no restriction in particular, and it can choose suitably by a kind, a reaction condition, etc. of a cross linking agent, for example, halogen-containing compounds and water, such as chloroform and a carbon tetrachloride, acetone, methyl ethyl ketone, dioxane, toluene, etc. are mentioned.

[0033]It can be used with hydrous gel, or the polydioxolane which irradiated with the activity energy ray line, or constructed the bridge using the cross linking agent responds, and it can grind, can dry by necessity and it can be used for it. When glazing, coating is carried out to a release paper etc., they are irradiated, and film state and sheet shaped absorbent resin are obtained by removing from an after-exposure release paper.

[0034]In this way, the absorbent resin which consists of polydioxolane which is obtained, and which constructed the bridge can receive neither the influence of the salt concentration in a solution, nor influence of polyvalent metal ion easily as compared with the partial neutralization polyacrylate cross linked polymer known conventionally at the time of water absorption, and it has the absorptivity excellent in salt tolerance. Since membrane formation nature is also good, it can be dealt with, and it can use as the film and sheet of absorptivity with easy sex and processability. And since polydioxolane is thermoplastics, this thing has heat-sealing nature, and bag manufacture processing of it can be carried out, or it can be pasted together to other substrates. Compatibility with thermoplastics, such as other polyethylene, polypropylene, and an ethylene-vinyl acetic acid copolymer, is also good, it can knead with these thermoplastics, and absorptivity and antistatic performances can also be given. And the hydrous gel of a gel

strength of the polydioxolane which constructed the bridge is good, and excellent also in transparency. This thing can be conveniently used as an artificial lens, the gel for artificial joints and a biomedical electrode, a vibroisolating material and a sound insulating material, or a water retention agent for plantation arts. Since the hydrous gel of the polydioxolane which constructed the bridge has a cloudy point at about 70 **, it is useful also as temperature sensitive resin, and can also be applied to a various sensor, a drug delivery system, etc.

[0035]In this invention, what adhered to the substrate may be sufficient as the polydioxolane which constructed the bridge. As a substrate, polyethylene, polyester, polypropylene, polyvinyl chloride, A polyvinylidene chloride, polyurethane, rayon, cuprammonium rayon, pulp, Fibrous base materials which consist of cotton, wool, etc., such as a nonwoven fabric, textile fabrics, a mesh sheet, paper, and a fiber aggregate, Sponge-like substrates, such as polyurethane and cellulose, and polyethylene, polyester, Polypropylene, polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, polyvinyl alcohol, Porous base materials, such as a film shaped substrate which consists of metallic foils, such as various synthetic resins, such as an ethylene-vinyl acetic acid copolymer, and aluminum foil, foaming phenol resin, polyethylene foam, polypropylene foam, form polystyrene, a pumice stone, etc. are mentioned, and many things can be chosen according to the purpose or a use. The substrate with which the polydioxolane which constructed the bridge adheres is not limited to these substrates. the rate in particular of the polydioxolane and the substrate which constructed the bridge not having restriction, being able to set up suitably according to the purpose or a use, and receiving substrate 10 weight section generally -- polydioxolane -- it is the range of 0.1 to 200 weight section preferably 0.01 to 1000 weight section.

[0036]As a method of making the polydioxolane which constructed the bridge adhering to a substrate, after making polydioxolane or its solution adhere to a substrate, the method of making polydioxolane constructing a bridge, and the method to which the polydioxolane which constructed the bridge is made to adhere with thermal melting arrival, adhesives, etc. are mentioned. After adhering polydioxolane or its solution to a substrate preferably, it is the method of constructing a bridge. That is, when constructing a bridge by an activity energy ray line, after making the solution of polydioxolane adhere to a substrate, it is carried out by carrying out an activity energy ray. When blending a cross linking agent and constructing a bridge, after making the compound obtained after blending the cross linking agent of the specified quantity with the solution of polydioxolane adhere to a substrate, it is carried out by heating to a predetermined temperature.

[0037]The polydioxolane which constructed the bridge over the substrate adheres by this, without spoiling a water absorption characteristic, and the adhesion of a substrate and polydioxolane will also become good. If it adheres without using adhesives etc., it will become the absorbent complex excellent in safety. The solution technique which dissolves the

scorification and polydioxolane which carry out thermofusion of the polydioxolane and adhere as a method of making polydioxolane adhering to a substrate in a solvent or water, and adheres is mentioned. Since the adhesion of a substrate and polydioxolane is raised, a surface-active agent and an anchor coat agent can be given to a substrate. Corona discharge treatment can also be performed to a substrate. The polydioxolane which constructed the bridge by this method without using binders, such as adhesives, can be made to adhere to a substrate. Since it irradiates with an activity energy ray line after carrying out coating of the polydioxolane solution to a substrate, the adhesion of a substrate and polydioxolane will become still better. And since a bridge is constructed by an activity energy ray line in the state of solution in polydioxolane, it becomes the absorbent resin complex excellent in the water absorption characteristic.

[0038]In this way, as for the absorbent resin complex obtained, absorptivity was conventionally given to the low substrate of absorptivity. Intensity was given when intensity was insufficient for the hydrophilic resin complex in which the polydioxolane which constructed the bridge over the fibrous base material or the film shaped substrate adhered with polydioxolane independent the film and sheet which constructed the bridge. Such a complex can be used conveniently for the stop material for cables, a drip absorbing sheet, a freshness keeping sheet, etc. Since the polydioxolane which constructed the bridge has adhered to a substrate, processing and handling nature also improve.

[0039]In this invention, various additive agents can be added to absorbent resin or an absorbent resin complex according to the purpose or a use. When an additive agent constructs a bridge in polydioxolane, it can be added beforehand. It can add to the polydioxolane and the absorbent resin complex after bridge construction, or can also mix. As an additive agent, a silica particle, titanium oxide, a zinc oxide, magnesium oxide, The inorganic particles represented by calcium carbonate, talc, diatomite, iron powder, etc., Organic particulates, a filler, sorbitan fat ester, cane-sugar fatty acid ester, The surface-active agent represented by polyoxyalkylene alkyl ether, polyoxyalkylene acyl ester, etc., The antifungal agent and antimicrobial agent which are represented by tetrachloroisophthalonitrile, thiabendazole, zinc pilus thione, etc., The plasticizer represented by a deodorizer, glycerin, a polyethylene glycol, dioctyl phthalate, etc., Guanidine sulfamate and its derivative, guanidine phosphate, and its derivative, The fire retardant represented by phosphoric ester, such as triethyl phosphate and trischloroethyl phosphate, The desiccant represented by deliquescent mineral salt, sodium lactate, etc., such as a lithium chloride, a magnesium chloride, and a calcium chloride, Synthetic macromolecules, such as hydroxyethyl cellulose, carboxymethyl cellulose, polyvinyl alcohol, and polyacrylate, various drugs, agricultural chemicals, manure, colorant, pulp, activated carbon, a gas adsorption agent, etc. are mentioned. Although the addition in particular of these additive agents does not have restriction, generally it is the range of 0.0001

to 1000 weight section to polydioxolane 1 weight section, and is the range of 0.001 to 10 weight section preferably.

[0040]In this way, absorbent resin of this invention obtained has the following features.

[0041]1. Since the bridge is constructed in polydioxolane, absorptivity polymer of a polyacrylate system has the water absorption capacity where water absorption magnification did not fall but which was excellent in salt tolerance to water absorption magnification falling under the influence of the salt concentration in a solution, or the influence of polyvalent metal.

[0042]2. Organic solvents, such as not only an aqueous liquid but chloroform, are absorbable.

3. Since membrane formation nature is good and has flexibility, it can use as the good absorptivity film and sheet of handling nature or processability.

[0043]4. Processing by thermal melting arrival or HISHIRU is made easily.

[0044]5. Compatibility with other thermoplastics can be good, and can knead with other thermoplastics, and absorptivity and antistatic performances can be given easily.

[0045]6. The gel strength of hydrous gel is good and excellent in transparency.

[0046]7. It has a cloudy point, and the transmissivity of gel changes reversibly, and repeat water absorption-water-repelling.

[0047]The absorbent complex of this invention has the following features.

[0048]1. Since the polydioxolane which constructed the bridge has adhered to a substrate, absorptivity and antistatic performances can be given to the low substrate of absorptivity.

[0049]2. Since the polydioxolane which constructed the bridge has adhered to a substrate, intensity improves compared with a polydioxolane independent. Handling nature and processability become still better.

[0050]3. As compared with the substrate with which polyacrylate adhered, excel in pliability or flexibility and handling nature and aesthetic property become good.

[0051]And the manufacturing method of absorbent resin of this invention has the following feature.

[0052]1. After fabricating the polydioxolane before bridge construction in the shape considered as a request, a bridge can be constructed, and absorbent resin of various shape can be obtained easily.

[0053]2. If a bridge is constructed by an activity energy ray line in the solution of polydioxolane, absorbent resin excellent in absorptivity can be obtained.

[0054]The manufacturing method of the hydrophilic resin complex of this invention has the following features.

[0055]1. Since a bridge is constructed in polydioxolane after adhering polydioxolane to a substrate, the polydioxolane which the water absorption characteristic of polydioxolane was not checked and constructed the bridge at the time of water absorption is prevented from dropping out.

[0056]Therefore, since absorbent resin and the absorbent resin complex of this invention have the above-mentioned feature, Freshness keeping and drip absorption of not only hygienic goods, such as a disposable diaper, a napkin, and dressings, but foodstuffs, Wrapping, preventing-dew-condensation material, an electric wire and the stop material for telecommunication cables, a sealing material, Absorption of a cold insulator, concrete mixture and a modifier, and cement bleeding water, It can use for various applications, such as the retaining material for plantation arts, the retaining material for Cairo, the dehydrating material of an oil, a battery separator, the insole of shoes, deodorization material, an aromatic, artificial snow, a sound insulating material, a vibroisolating material, an artificial lens, a solid electrolyte, and a medical electrode.

[0057]

[Example]Hereafter, although an example explains this invention further, this invention is not limited to these examples.

[0058]The nitrogen purge of the 4 mouth flask provided with reference example 1 agitator, the thermometer, the nitrogen introducing pipe, and the condenser tube was carried out, 60 g of 1,3-dioxolane was introduced, and the system was held at 0 **. Next, 0.3 ml of the phosphotungstic acid / acetone solutions of 5% concentration were added under stirring under a nitrogen atmosphere, and the polymerization was started. After generation of heat by polymerization greeted the peak, 1 ml of triethylamine was added and the reaction was suspended.

[0059]Polydioxolane (1) was obtained by drying the dioxolane solution of the obtained polydioxolane at 100 ** among a vacuum drier for 5 hours.

[0060]The polystyrene conversion number average molecular weight of the obtained polydioxolane (1) was 100,000.

[0061]The polydioxolane (1) obtained by the example 1 reference example 1 was melted in 60 ** water, and the 5-% of the weight solution of polydioxolane was obtained. This thing was put into glassware, the 2.5Mrad exposure of the gamma ray was carried out, and the absorbent resin (1) which polydioxolane constructed for which the bridge and gelled was obtained.

[0062]In example 2 Example 1, the 2-% of the weight solution of polydioxolane was used, and also absorbent resin (2) of this invention was obtained like Example 1.

[0063]In example 3 Example 1, the 20-% of the weight solution of polydioxolane was used, and also absorbent resin (3) of this invention was obtained like Example 1.

[0064]Absorbent resin (4) of this invention was obtained like Example 1 except having carried out 10Mrad exposure of the gamma ray in example 4 Example 1.

[0065]Pure water immersed absorbent resin (1) -(4)0.1g (solid content conversion) obtained in example 5 Examples 1-4 into the 150-ml beaker into which it went, respectively, and stirred it with the magnetic stirrer slowly. The absorbent resin which swelled 24 hours afterward was

filtered at the wire gauze, the weight of the resin which swelled after fully draining off water was measured, and it asked for water absorption magnification (g/g) according to the following formula. A result is shown in Table 1.

[0066]Water absorption magnification (g/g) = weight [of the resin which swelled]/(weight of the solid content of absorbent resin)

Absorbent resin (1) - (4) obtained in example 6 Examples 1-4 was immersed in 0.9% of the weight of the sodium chloride aqueous solution, and also it asked for water absorption magnification like Example 5. A result is shown in Table 1.

[0067]Absorbent resin (1) - (4) obtained in example 7 Examples 1-4 was immersed in artificial sea water, and also it asked for water absorption magnification like Example 5. A result is shown in Table 1.

[0068]Absorbent resin (1) - (4) obtained in example 8 Examples 1-4 was immersed in 0.05% of the weight of the calcium chloride aqueous solution, and also it asked for water absorption magnification like Example 5. A result is shown in Table 1.

[0069]175% of the comparative example dissolved methylenebis acrylamide 0.1 mol % (opposite monomer) and 0.5g/mol of sodium persulfate in the partial neutralization sodium acrylate solution (37 % of the weight of monomer concentration) neutralized by sodium hydroxide, and deaerated oxygen in a solution with nitrogen.

[0070]This monomer aqueous solution was dropped on the steel band belt heated by 120 **, and the monomer was polymerized. It ground, after writing resin after a polymerization from the belt and drying, and comparison absorbent resin (1) was obtained. It asked for the water absorption magnification in each solution of this thing like Examples 5-8. A result is shown in Table 1.

[0071]In the absorbent resin which consists of the conventional sodium polyacrylate bridging body, water absorption magnification changes with the influences of a metal ion a lot so that clearly also from the result of Table 1, Absorbent resin of this invention has the water absorption characteristic where the water absorption magnification did not change but which was excellent under existence of a metal ion to hardly absorbing under existence of polyvalent metal ion, such as calcium, especially.

[0072]Coating of the solution of the polydioxolane of example 9 Example 1 was carried out by a thickness of 100 micrometers on the PET film, and 6Mrad exposure of the electron beam was carried out with the accelerating voltage of 250 kV under a nitrogen atmosphere. It dried after the exposure and absorbent resin (5) of this invention was obtained. This thing is flexible and was able to be bent.

[0073]This thing was immersed in pure water, a 0.9-% of the weight sodium chloride aqueous solution, artificial sea water, and a 0.05-% of the weight calcium chloride aqueous solution for 24 hours, respectively, and resin after swelling was removed from the film, and also it asked

for the water absorption magnification (g/g) in the inside of each solution like Example 5. A result is shown in Table 1.

[0074]Sodium chloride was added 10% of the weight to polydioxolane in the solution of the polydioxolane of example 10 Example 1. This thing was irradiated with the gamma ray like Example 1, and absorbent resin (6) of this invention was obtained.

[0075]Example 9 was similarly searched for for the water absorption magnification (g/g) of this thing. A result is shown in Table 1.

[0076]This thing was able to be conveniently used as a medical electrode.

[0077]Coating of the solution of the polydioxolane of example 11 Example 3 was carried out by a thickness of 100 micrometers on the release paper, and 6Mrad exposure of the electron beam was carried out with the accelerating voltage of 250 kV under a nitrogen atmosphere. It dried after the exposure, and removed from the release paper, and absorbent resin (7) of this invention was obtained. This thing is a film of flexible absorptivity, and was able to be bent, and was able to be lengthened.

[0078]It asked for the water absorption magnification (g/g) of this thing like Examples 5-9. A result is shown in Table 1.

[0079]Reduced pressure drying of the absorbent resin (1) obtained in example 12 Example 1 was carried out at 55 **. 0.1 g of dry absorbent resin (1) was immersed in the chloroform 150g, and also it asked for the absorption magnification (g/g) of chloroform like Example 5. The absorption magnification of this thing was 50 (g/g). Comparison absorbent resin (1) was not absorbed at all, when the absorption magnification of chloroform was measured similarly.

[0080]After carrying out reduced pressure drying of the absorbent resin (1) obtained in example 13 Example 1 at 50 **, heavy chloroform fluid was made to swell. When ^1H -NMR of this thing was measured at 25 **, as shown in drawing 1, the signal of the singlet was detected by 3.7 ppm and 4.7 ppm, and that integration ratio was 2:1. These were identified the proton of ethylene and a methylene group, respectively. It carried out to measurement in Varian INSUTSURU face Limited make nuclear-magnetic-resonance-measurement device VXR-300S (300 MHz).

[0081]When the infrared absorption of dry absorbent resin (1) was measured, as shown in drawing 2, absorption peculiar to an ether bond appeared 1100 - near 1200- cm^{-1} . Measurement was performed using Bio-Rad infrared-spectrophotometer FTS-7.

[0082]From the above result, the absorbent resin (1) obtained in Example 1 became clear [that it is absorbent resin which has a repeating unit of oxymethylene-oxyethylene].

[0083]The polydioxolane (1) obtained by the chloroform 30g and the reference example 1 was put into the 4 mouth separable flask provided with example 14 agitator, the thermometer, the nitrogen introducing pipe, and the condenser tube. 0.14g of tolylene diisocyanate and 0.024 g of Djibouti rutin oxide were added to this, and absorbent resin (8) of this invention stirred for 60

minutes was obtained.

[0084]It asked for the water absorption magnification (g/g) in the inside of each solution of this thing. A result is shown in Table 1.

[0085]It squeezed out, after the nonwoven fabric made from polypropylene of basis weight 40 g/m² was immersed in the polydioxolane solution of example 15 Example 1. The 2.5Mrad exposure of the gamma ray was carried out at this thing, and the absorbent resin complex (1) of this invention was obtained. The amount of adherence of polydioxolane was 40 g/m².

[0086]This thing was cut off to 5 cm x 5 cm, after being immersed in the calcium chloride aqueous solution for 24 hours, respectively pure water, a 0.9-% of the weight physiological saline, artificial sea water, and 0.05% of the weight, suction filtration was carried out and weight was measured, and it *(ed) by the weight of the complex before immersion, and asked for water absorption magnification. A result is shown in Table 1. This thing was useful as a battery separator or a water cutoff tape for cables.

[0087]The absorbent resin (1) which swelled when the gel in which absorbent resin (1) swelled in example 16 Example 5 was immersed in 75 ** warm water was milked and repelled. The water absorption magnification of this thing was 20 (g/g). When this thing was immersed in 60 ** warm water, it became transparent gel promptly.

[0088]

[Table 1]

		純水 (g/g)	0.9 重量% 塩化ナトリウム 水溶液 (g/g)	人工 海水 (g/g)	0.05重量% 塩化カルシウム 水溶液 (g/g)
吸液性樹脂	(1)	35	37	35	38
吸液性樹脂	(2)	53	48	47	48
吸液性樹脂	(3)	30	29	31	30
吸液性樹脂	(4)	27	27	26	27
吸液性樹脂	(5)	32	30	31	32
吸液性樹脂	(6)	27	28	28	26
吸液性樹脂	(7)	26	27	25	26
吸液性樹脂	(8)	20	21	20	20
吸液性樹脂複合体	(1)	18	20	18	18
比較吸液性樹脂	(1)	320	42	2	3

[0089]

[Effect of the Invention]Absorbent resin of this invention has the water absorption characteristic

which was [that it is hard to be influenced by a metal ion] excellent in salt tolerance. Membrane formation nature and flexibility are good and it can treat as handling, a sheet with easy processing, or a film. Processing by heat sealing or thermal melting arrival is also easy. The absorbent resin complex in which the polydioxolane which constructed the bridge adhered to the substrate becomes what has still better handling nature and processability. And according to the manufacturing method of this invention, such absorbent polymer and an absorbent resin complex can be obtained easily.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is an NMR chart in one example of absorbent resin by ** and this invention.

[Drawing 2]It is an infrared-absorption-spectrum figure in one example of absorbent resin by ** and this invention.

[Translation done.]

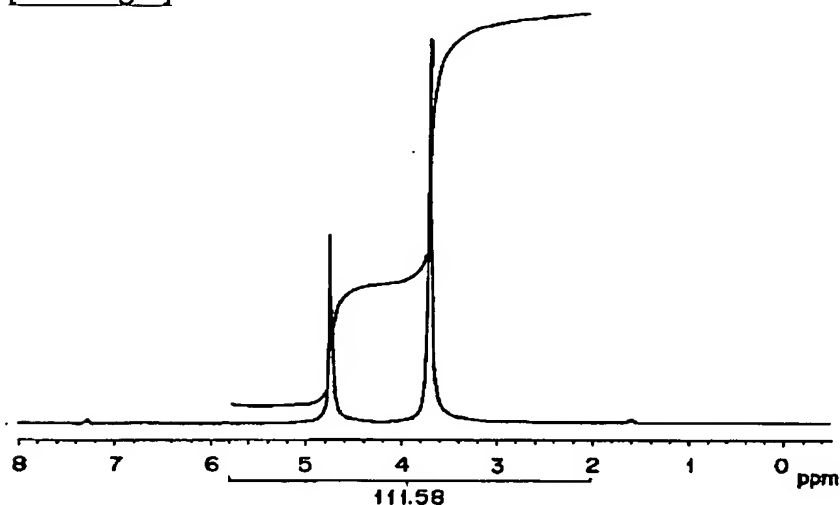
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

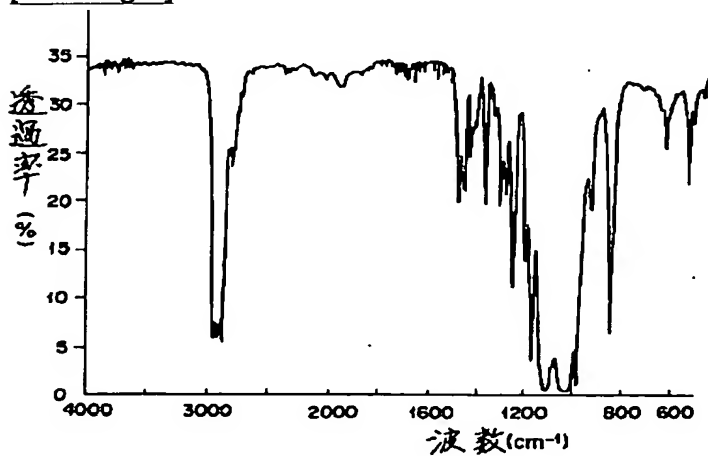
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]